POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION GOOD IN TRANSPARENCY AND ANTISTATIC PROPERTY

Patent number:

JP11343401

Publication date:

1999-12-14

Inventor:

FUNAKOSHI WATARU; KONDO FUMITAKA; SASAKI

KATSUJI

Applicant:

TEIJIN LTD

Classification:
- international:

C08K5/00; C08L67/02; C08L69/00; C08K5/00; C08L69/00; (IPC1-7): C08L69/00;

C08K5/00; C08L67/02

- european:

Application number: JP19980152936 19980602 Priority number(s): JP19980152936 19980602

Report a data error here

Abstract of JP11343401

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polycarbonate resin composition excellent in transparency and antistatic properties and stably good in the antistatic performance for the resultant molded product. SOLUTION: This resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a polycarbonate resin and (B) 5-40 pts.wt. of a polyether ester comprising the following components (BI) to (B4) and substantially immiscible with the polycarbonate resin: (BI) an aromatic dicarboxylic acid component without any sufonate group, (B2) a compound containing at least one kind of the sulfonate group, (B3) a glycol component and (B4) a polyalkylene oxide component, (C) 0.5-10 pts.wt. of an ionic surfactant and (D) a phenolic antioxidant compound and preferably further (E) a spiro type phoshorous acid compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343401

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

識別記号	F I
	C08L 69/00
	C08K 5/00
	C 0 8 L 67/02
	審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 38 頁)
特顧平10-152936	(71) 出願人 000003001
	帝人株式会社
平成10年(1998) 6月2日	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
	(72)発明者 船越 涉
	山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
	会社岩国研究センター内
	(72)発明者 近藤 史崇
	山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
	会社岩国研究センター内
	(72)発明者 佐々木 勝司
	山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
	会社岩国研究センター内
	特顧平10-15293 6

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 透明性と帯電防止性の良好なポリカーポネート樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 透明性と耐電防止性に優れ、しかも得られた成形品について帯電防止性能が安定的に良好であるポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)ポリカーボネート樹脂:100重量部、(B)下記の構成成分(B1)~(B4)より成り、(A)ポリカーボネート樹脂と実質的に混和しないポリエーテルエステル;5~40重量部(B1)スルホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸成分、(B2)少なくとも一種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分、(B3)グリコール成分、および(B4)ポリアルキレンオキシド成分よりなるポリエーテルエステル;5~40重量部、(C)イオン性界面活性剤0.5~10重量部、および(D)フェノール性抗酸化剤化合物、好ましくはさらに(E)スピロタイブ亜燐酸化合物を含む樹脂組成物を提供する。

【化2】

脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂;100重 量部、(B)下記の構成成分(B1)~(B4)より成 り、(A)ポリカーボネート樹脂と実質的に混和しない ポリエーテルエステル;5~40重量部、(B1)スル ホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸成分、(B 2) スルホン酸塩基を持つ、下記式(1)

[式(2)中、R1, R1はそれぞれ独立に、炭素数2~ 4の二価のアルキレン基でありm, n はそれぞれ独立に 1~20の数であり、Ar1は炭素数6~20の3価の 芳香族基であり、M・は金属イオン、テトラアルキルホ スホニウムイン又はテトラアルキルアンモニウムイオン ル成分より成る群から選ばれる少なくとも一種のスルホ ン酸塩基を含有する化合物成分、(B3)炭素数2~1 0のグリコール成分、及び(B4)数平均分子量200 ~50,000のポリ(アルキレンオキシド)グリコー ル成分、ポリ (アルキレンオキシド) グリコールビス (カルボキシメチル) エステル成分及びポリオキシアル キレングリコールーモノー2、3-ジヒドロキシプロピ ルエーテル成分より成る群から選ばれる少なくとも一種※

※のポリアルキレンオキシド成分、(C) イオン性界面活 性剤0.5~10重量部(但し、該ポリカーボネート樹 脂組成物の構成要素のポリカーボネート樹脂(A)の屈 折率と、ポリエーテルエステル(B)とイオン性界面活 性剤(C)の混合物の屈折率との差は0.04以下であ である。] で表わされる構成ユニットより成るグリコー 20 る。)、および(D)フェノール性抗酸化剤化合物を配 合する事を特徴とする、ヘーズ値が40%以下であり、 しかも表面固有抵抗率が1*10°°~1*10°4Ω/c m²の間にある透明性と耐電防止性に優れ、しかも安定 的に良好な耐電防止性能を発揮するポリカーボネート樹

* [式(1)中、Arは炭素数6~20の3価の芳香族基

であり、M'は金属イオン、テトラアルキルホスホニウ

ムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンイオン

である。〕で表わされる構成ユニットより成るジカルボ

ン酸化合物成分及び/または下記式(2)

【請求項2】 さらに下記式(3) (4k3)

$$R^{21}-O-P$$
 $P-O-R^{22}$ (3)

[式中R'1, R'1はそれぞれ独立に水素原子、置換され ていても良い炭素数1~30のアルキル基、アリール 基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキル アリール基、多価フェノール残基、水酸基が残っている 多価アルコール残基、又は残基中の水酸基の少なくとも 一つがホスファイトエステルとなっている多価アルコー ル残基を表わす。] によって表わされるスピロタイプ亜 40 燐酸化合物(E)を含むことを特徴とする請求項1記載 のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 該フェノール性抗酸化剤が下記式(4) [化4]

(式中、R¹¹は水素原子、メチル基、または t - ブチル 基のいずれかを、-は単結合を表わす)で表わされる構 成ユニットを分子内に有することを特徴とする請求項1 および2のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成

【請求項4】 上記ポリエーテルエステルにおけるスル ホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸成分(B1) が、ナフタレンジカルボン酸またはピフェニルジカルボ ン酸であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエーテルエステルにおけるスルホン 酸塩基を含有する化合物成分(B2)において、上記式 (1)のArが炭素数1~30のアルキル基、アリール 基、アルコキシ基、アリルオキシ基、もしくはハロゲン 基で置換されても良いフェニレン基、ナフチレン基、ま たはピフェニレン基であることを特徴とする請求項1~ 50 4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 ポリエーテルエステルにおけるスルホン 酸塩基を含有する化合物成分(B2)において、上記式 (2)のAr¹が炭素数1~30のアルキル基、アリー ル基、アルコキシ基、アリルオキシ基、もしくはハロゲ ン基で置換されても良いフェニレン基、ナフチレン基。 またはピフェニレン基であり、R1、及びR1が互いに独 立にエチレン基、またはプロピレン基である請求項1~ 5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 ポリエーテルエステルにおける炭素数2 ~10のグリコール成分(B3)が、エチレングリコー 10 塩基を含有するアニオン性界面活性剤である請求項1~ ル、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、 1,6-ヘキサンジオール、および3-メチル-1、5 -ペンタンジオールより成る群より選ばれる少なくとも 一種である請求項1~6のいずれかに記載のポリカーボ* (R^4) P A r 2 - SO₃ M+

[CCCAr'は炭素数6~20の(p+1)価の芳香 族基を表わし、M・は金属イオン、テトラアルキルホス ホニウムイオン、またはテトラアルキルアンモニウムイ オンを表わし、R⁴は炭素数1~20のアルキル基を表 わし、pは1~5である。]で表わされることを特徴と 20 4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。 する請求項1~9のいずれかに記載のポリカーボネート 樹脂組成物。

【請求項11】 ポリカーボネート樹脂(A)の屈折率 が1.56~1.60であり、ポリエーテルエステル (B)が(B1)としてナフタレンジカルボン酸、(B 2) として上記式(1)で表わされる化合物成分および 上記式(2)で表わされる化合物成分より成る群より選 ばれる少なくとも一種のスルホン酸塩基を含有する化合 物成分、(B3)としてヘキサメチレングリコール、ま たは、ヘキサメチレングリコールとエチレングリコール 30 の組み合わせ、ならびに(B4)として数平均分子量2 00~50,000のポリエチレンオキシド成分から主 としてなり、そしてイオン性界面活性剤(C)について 上記式(5)におけるAr゚が、ナフチレン基、または ビフェニレン基を表わす化合物であることを特徴とする 請求項1~10のいずれかに記載のポリカーボネート樹 脂組成物。

【請求項12】 ポリエーテルエステルについて、(B 1)成分を基準にして、(B2)のスルホン酸塩基を含 1)、(B2)、(B3)および(B4)の4成分の合 計を基準にして、(B4)のポリアルキレンレンオキシ ド成分が10~40重量%である請求項1~11のいず れかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項13】 ヘーズ値が20%以下である請求項1 ~12のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成 物。

【請求項14】 2mm厚さの成形品における可視光線 の透過率が60%以上である請求項1~13のいずれか に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

*ネート樹脂組成物。

【請求項8】 ポリエーテルエステルにおけるポリアル キレンオキシド成分(B4)が、ポリ(エチレンオキシ ド) グリコール成分、ポリ (エチレンオキシド) グリコ ールビス (カルボキシメチル) エステル成分及びポリオ キシエチレングリコールーモノー2,3-ジヒドロキシ プロビルエーテル成分である請求項1~7のいずれかに 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項9】 イオン性界面活性剤(C)がスルホン酸 8のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。 【請求項10】 イオン性界面活性剤(C)が下記式 (5)

【化5】

..... (5)

【請求項15】 フェノール性抗酸化剤化合物(D)、 ポリエーテルエステル(B)、およびイオン性界面活性 剤(C)とを予め溶融混合した後、ポリカーボネート樹 脂(A)と溶融混合することを特徴とする請求項1~1 【請求項16】 フェノール性抗酸化剤化合物(D)、 ポリエーテルエステル(B)、イオン性界面活性剤 (C)、およびスピロタイプ亜燐酸化合物(E)とを予 め溶融混合した後、ポリカーボネート樹脂(A)と溶融 混合することを特徴とする請求項1~14のいずれかに 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項17】 請求項1~16のいずれかに記載のボ リカーボネート樹脂組成物から得られる射出成形品。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性と帯電防止 性に優れ、しかも安定的に良好な耐電防止性能を発揮す るポリカーボネート樹脂成形品を製造するのに好適なポ リカーボネート樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】プラスチック材料は優れた諸特性を有 し、電気、電子用部材、自動車用部材、医療用部材、生 活用品その他各種成形品として使用されている。ところ で一般にプラスチックには、電気絶縁性が高いという特 有する化合物成分が5~50モル%であり、そして(B 40 徴があるが、そのためかえって、帯電した静電気が散逸 し難く、製品への埃の付着、作業者への電撃、計器類や ICチップ類の誤動作といった問題が生じている。その ため、各種のプラスチック材料に対して帯電防止方法の 研究がなされてきた。

> 【0003】プラスチックの帯電防止方法としては、帯 電防止剤の内部添加法と塗布法があるが、塗布法では、 別に工程が必要であり製造プロセス上は、内部添加法の ほうが有利である。これらの内、透明性を保持したま ま、拭いたり、水洗いしても性能の劣化しない永久的な 50 帯電防止性能を有し、更に良好な機械的性能、成形性、

耐熱性を有するものとして、特開平8-213661号 公報においては、以下の組成物が提案されている。すな わち: (A) ポリカーボネート樹脂; 100重量部、

(B) 下記構成成分より成る(A) ポリカーボネート樹 脂と実質的に混和しない、ポリエーテルエステル;5~ 40重量部、(B1) スルホン酸塩基を持たない芳香族 ジカルボン酸成分、(B2)スルホン酸塩基を持つ、下 記式(1)

[0004]

【化6】

*10 [{£7}]

$$+O-R^{1} \rightarrow mO-\Lambda r^{1}-O+R^{3}-O \rightarrow m$$
 (2
 $SO_{3}-M^{+}$

【0007】 [式(2)中、R¹, R³はそれぞれ独立 に、炭素数2~4の二価のアルキレン基でありm, nは それぞれ独立に1~20の数であり、Ar1は炭素数6 ~20の3価の芳香族基であり、M*は金属イオン、テ トラアルキルホスホニウムイン又はテトラアルキルアン モニウムイオンである。] で表わされる構成ユニットよ り成るグリコール成分より成る群から選ばれる少なくと 20 ーボネート樹脂を提供する事にあり、さらに2) 該樹脂 も一種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分、(B 3) 炭素数2~10のグリコール成分、及び(B4)数 平均分子量200~50,000のポリ(アルキレンオ キシド)グリコール成分、ポリ(アルキレンオキシド) グリコールビス (カルボキシメチル) エステル成分、及 びポリオキシアルキレングリコールーモノー2, 3ージ ヒドロキシプロピルエーテル成分より成る群から選ばれ る少なくとも一種のポリアルキレンオキシド成分、およ び(C)イオン性界面活性剤0.5~10重量部から実 質的に成るポリカーボネート樹脂組成物であり、該ポリ カーボネート樹脂組成物の構成要素のポリカーボネート 樹脂(A)の屈折率と、ポリエーテルエステル(B)と イオン性界面活性剤(C)の混合物の屈折率との差が、 0.04以下でありかつポリカーボネート樹脂組成物の ヘーズ値が40%以下でありしかも表面固有抵抗率が1 *101°~1*1014 Q/cm2の間にある透明性と耐 電防止性に優れたポリカーボネート樹脂組成物} が提案 されている。

【0008】しかしながら上記特許公開公報に開示され たポリカーボネート樹脂組成物より、射出成形等の溶融 成形法により成形品を製造するとき、該ポリカーボネー ト樹脂組成物の製造LOTによっては、成形品の帯電防 止性能が期待される値より、はるかに劣る場合が発生す る問題点が見出された。しかもかかる場合成形品の外観 も不良であり、色調もひどい場合は茶褐色を帯びる事も※

$$+O-R^{1} + O-\Lambda r^{1}-O+R^{3}-O + O-\Lambda r^{1}-O+R^{3}-O+R^{3}-O + O-\Lambda r^{1}-O+R^{3}-O+R$$

[0014] [式(2)中、R¹, R³はそれぞれ独立 に、炭素数2~4の二価のアルキレン基でありm, nは 50 ~20の3価の芳香族基であり、M*は金属イオン、テ

それぞれ独立に 1~20の数であり、Ar1は炭素数6

 \ddot{O} $\dot{S}O_3^-M^+$

※ある問題点が発生した。

[0009]

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は1)透 明性と帯電防止性に優れ、しかも水洗や拭き取りによっ て低下することのない永久的な帯電防止性能を有し、さ らに良好な機械的性能、成形性、耐熱性を備えたポリカ を使用して溶融成形法により長期間に渡り成形して得ら れた成形品について、帯電防止性能が安定的に良好であ るとともに、該成形品の外観、色調も又安定的に良好で あるポリカーボネート樹脂を提供する事にある。

【0005】 [式(1)中、Arは炭素数6~20の3

価の芳香族基であり、M'は金属イオン、テトラアルキ

ルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウム

イオンイオンである。〕で表わされる構成ユニットより

成るジカルボン酸化合物成分及び/または下記式(2)

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明によれば(A)ポ リカーボネート樹脂; 100重量部、(B) 下記構成成 分(B1)~(B4)より成り、(A)ポリカーボネー ト樹脂と実質的に混和しないポリエーテルエステル;5 ~40重量部、(B1)スルホン酸塩基を持たない芳香 族ジカルボン酸成分、(B2)スルホン酸塩基を持つ、

【0012】[式(1)中、Arは炭素数6~20の3 価の芳香族基であり、M'は金属イオン、テトラアルキ ルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウム イオンイオンである。〕で表わされる構成ユニットより 成るジカルボン酸化合物成分及び/または下記式(2) [0013] 【化9】

トラアルキルホスホニウムイン又はテトラアルキルアン モニウムイオンである。] で表わされる構成ユニットよ り成るグリコール成分より成る群から選ばれる少なくと も一種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分、(B 3) 炭素数2~10のグリコール成分、及び(B4)数 平均分子量200~50、000のポリ(アルキレンオ キシド) グリコール成分、ポリ (アルキレンオキシド) グリコールビス (カルボキシメチル) エステル成分及び ポリオキシアルキレングリコールーモノー2, 3-ジヒ ドロキシプロピルエーテル成分より成る群から選ばれる 10 少なくとも一種のポリアルキレンオキシド成分、(C) イオン性界面活性剤 0.5~10重量部(但し、該ポリ*

* カーボネート樹脂組成物の構成要素のポリカーボネート 樹脂(A)の屈折率と、ポリエーテルエステル(B)と イオン性界面活性剤(C)の混合物の屈折率との差は 0. 04以下である。)、および(D)フェノール性抗 酸化剤化合物を配合する事を特徴とする、ヘーズ値が4 0%以下であり、しかも表面固有抵抗率が1*1010~ 1×10¹⁴Ω/cm2の間にある透明性と耐電防止性に 優れ、かつ安定的に良好な耐電防止性能を発揮するポリ カーボネート樹脂組成物を提供する。

【0015】さらには、上記の組成物に下記式(3) [0016] 【化10】

$$R^{21}-O-P$$
 $O-P$
 $O-P$

【0017】[式中R'', R''はそれぞれ独立に水素原 子、置換されていても良い炭素数1~30のアルキル 基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル 20 基、アルキルアリール基、多価フェノール残基、水酸基 が残っている多価アルコール残基、又は残基中の水酸基 の少なくとも一つがホスファイトエステルとなっている 多価アルコール残基を表わす。] によって表わされるス ピロタイプ亜燐酸化合物(E)を含む透明性と耐電防止 性に優れ、かつ安定的に良好な耐電防止性能を発揮する ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【0018】ことで安定的に良好な耐電防止性能を発揮 させるということはすなわち、長期間に渡り成形しても 成形した日(または製造LOT)による帯電性能にばら※30

※つきがなく、一定の良好な耐電防止性能をもった成形品 を得るということである。

[0019]

【発明の実施の形態】本発明のポリカーボネート樹脂組 成物は上記の通リポリカーボネート樹脂(A)とポリエ ーテルエステル(B)とイオン性界面活性剤(C)、お よびフェノール性抗酸化剤(D)、好ましくはさらにス ピロタイプ亜燐酸エステル(E)とを含有して成る。 【0020】本発明におけるポリカーボネート樹脂

(A) は下記式 (6)

[0021]

【化11】

【0022】[CCでR'、R'は互いに独立に、水素原 子、炭素数1~5のアルキル基又は、および炭素数5~ 6のシクロアルキル基である、またはR'とR'は、互い にシクロアルキリデン基を形成していてもよく、R'と R®は、互いに独立に、炭素数1~5のアルキル基、ハ ロゲン原子、又はフェニル基であり、そしてaとrはそ れぞれ0~2である。] であらわされる繰り返し単位か ら主として成るポリカーボネートが好ましい。これらの 繰り返し単位はポリカーボネートの分子鎖中で単独にあ るいは2種以上で存在することができる。

【0023】上記式(6)中、R'~R*の炭素数1~5 のアルキル基は直鎖状であっても、分岐状であってもよ くよく、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル

基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチ ル基、secーブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル 基等を挙げることができる。R'、R'の炭素数5~6の に結合して、それらが結合している炭素原子といっしょ 40 シクロアルキル基としては、たとえばシクロベンチル 基、シクロヘキシル基を挙げることができる。またシク ロアルキリデン基としてはたとえばシクロペンチリデン 基、シクロヘキシリデン基を挙げることができる。更に R'、R'のハロゲン原子としては、たとえばクロル、ブ ロム、ヨウド等を挙げることができる。

【0024】上記式(6)で表わされるくり返し単位と しては、R', R'がいずれもメチル基であり、そして q、 r のいずれもが O であることが好ましい。

【0025】ポリカーボネートは好ましくは上記式

50 (6)で表わされる繰り返し単位を80~100モル%

10

で含有する。繰り返し単位の20モル%以下については、例えば下記式(7)

[0026] [4L12] -(O-R⁹) s O-C-O ---- (7)

【0027】[ことでR⁹は炭素数2~4のアルキレン基であり、sは20~3000の数である。] で表わされる繰り返し単位である事ができる。

【0028】式(7)中、炭素数2~4のアルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよく、たとえば、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-トリメチレン基、1,4-テトラメチレン基等を挙げることができる。

【0029】またポリカーボネートは粘度平均分子量15,000~40、000を有する物が好ましい。かかるポリカーボネートは界面重縮合法、溶融重縮合法および溶液重縮合法等いずれの方法で製造したものでもよい。

【0030】ポリカーボネート樹脂(A)の屈折率は(A)に含有される添加成分によって変動可能であるが、(A)の熱安定性の点より屈折率は1.54~1.60であり、より好ましくは1.55~1.60であり、さらに好ましくは1.56~1.50である。【0031】本発明におけるポリエーテルエステル

(B)を構成するスルホン酸塩基を含有しない芳香族カルボン酸成分(B1)は本発明ではオキシカルボン酸成分を含有していいものとし、従って(B1)は炭素数6

~20の芳香族カルボン酸、オキシカルボン酸成分とよ 30 り成る物を包含する。

【0032】 ことで炭素数6~20の芳香族ジカルボン酸としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルテルフタル酸、2,6ーナフタレンジカルボン酸、2,7ーナフタレンジカルボン酸、1,6ーナフタレンジカルボン酸、4,4ーピフェニルジカルボン酸、3,3ーピフェニルジカルボン酸2,4ーピフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルカルボン酸成分を挙げることができる。これらは芳香環にアルキル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

【0033】炭素数6~20の芳香族オキシカルボン酸成分としては、たとえば、p-オキシ安息香酸、2-ヒドロキシー6-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシー7-ナフタレンカルボン酸、m-オキシ安息香酸、4(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸成分等を挙げることができる。これらは芳香環にアルキル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

【0034】 これらのなかで、上述したどとき物性の点からは、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、

p-オキシ安息香酸成分が好ましい。またテレフタル酸成分等ベンゼン環を一個のみを分子内に含有する成分に比べ、ナフタレンジカルボン酸成分およびビフェニルジカルボン酸成分は全体の屈折率を高くする傾向にある為、好ましく使用できる。

【0035】スルホン酸塩基を含有する化合物成分(B2)を表わす上記式(1)においてArは、3価のフェニレン基、ナフチレン基、またはピフェニレン基、あるいはこれらの基がアルキル基、フェニル基、ハロゲン基、アルコキシ基、アリルオキシ基で置換されたものを好ましいものとしてあげることができる。

【0036】又金属イオンとしては、たとえばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、1当量のカルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ金属イオンを好ましいものとしてあげることができる。

【0037】又テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、たとえばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、トリガチル、ノニルホスホニウムイオン等を好ましいものとして挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモミウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルジエチルアンモニウムイオン等を好ましいものとして挙げることができる。

【0038】 これらのイオンの中でもアルカリ金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオンがより好ましい。

【0039】かかるスルホン酸塩基を有する芳香族ジカ ルボン酸成分としては、例えば4-ナトウリムスルホー イソフタル酸、5ーナトリウムスルホーイソフタル酸、 4一カリウムスルホーイソフタル酸、5一カリウムスル ホーイソフタル酸、2-ナトリウムスルホーテレフタル 酸、2-カリウムスルホーテレフタル酸、4-スルホー イソフタル酸亜鉛、5ースルホーイソフタル酸亜鉛、2 ースルホーテレフタル酸亜鉛、4 ―スルホーイソフタル 酸テトラアルキルホスホニウム塩、5-スルホーイソフ タル酸テトラアルキルホスホニウム塩、4-スルホーイ 40 ソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、5-スルホ ーイソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、2-ス ルホーテレフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、2 一スルホーテレフタル酸テトラアルキルアンモニウム 塩、4一ナトリウムスルホー2、6一ナフタレンジカル ボン酸、4一ナトリウムスルホー2,7一ナフタレンジ カルボン酸、4ーカリウムスルホー2,6ーナフタレン ジカルボン酸、4ーカリウムスルホー2、7ーナフタレ ンジカルボン酸、4-スルホ-2,6-ナフタレンジカ ルボン酸亜鉛塩、4ースルホー2,7ーナフタレンジカ 50 ルボン酸亜鉛塩を具体例として挙げることができる。

【0040】とれらの中で上記式(1)において、Ar は置換基を有さず、M+がナトリウム、カリウム等のア ルカリ金属イオンおよびテトラアルキルホスホニウムイ オンであるものは、重合性に優れ、且つ本発明の組成物 に優れた制電性、機械特性、色調等を与えるので特に好 ましい。

【0041】スルホン酸塩基を含有する化合物成分(B 2) を表わすもう一方の式(2) において、Ar1は炭 素数6~20の3価の芳香族基を表わし、M+は金属イ オン、テトラアルキルホスホニウムイオンまたはテトラ 10 【0045】上記式(2)のA r 1が炭素数 l ~ 30の アルキルアンモニウムイオンを表わし、R¹およびR¹は 互いに独立に炭素数2~4の2価のアルキレン基であ り、mおよびnは1~20の数である。

【0042】炭素数6~20の3価の芳香族基および金 属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラ アルキルアンモニウムイオンとしては、式(1)につい て上記したものと同じ具体例および好ましい具体例を挙* * げることができる。

【0043】炭素数2~4の2価のアルキレン基として は、例えばエチレン基、1、2一プロピレン基、トリメ チレン基、テトラメチレン基等を挙げることができる。 これらのうち、エチレン基、1,2一プロピレン基が好 ましい。

【0044】nおよびmはそれぞれ1~20の数であ り、好ましくは1~10、より好ましくは1~5、特に 好ましくは1~3である。

アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリルオキシ 基もしくはハロゲン基で置換されても良いフェニレン 基、ナフチレン基、またはビフェニレン基である化合物 成分が好ましく、上記式(2)で表わされる化合物成分 の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[0046]

【化13】

$$-O-CH_2CH_2-O-Ph-O-CH_2CH_2-O-$$
 ... (2) -1 | SO₃-Na⁺

$$- (O-CH_2CH_2)_2-O-Ph-O- (CH_2CH_2-O)_2- \cdots (2) -2$$

| $SO_3^-Na^+$

$$-O-CH_2CH_2-O-N_D-O-CH_2CH_2-O-$$
 ... (2) -3 | SO₃-Na⁺

-
$$(O-CH_2CH_2)_2-O-Np-O-(CH_2CH_2-O)_2-\cdots (2)_4$$

 $SO_3^-Na^+$

[0047]

【化14】

(8)

特開平11-343401

- (O-CH₂CH₂) ₂-O-Ph-O- (CH₂CH₂-O) ₂-
$$\cdots$$
 (2) -14 | SO₃-K⁺

$$-O-CH_2CH_2-O-Np-O-CH_2CH_2-O-$$
 ... (2) -15 $SO_3^-K^+$

- (O-CH₂CH₂) ₂-O-N_P-O- (CH₂CH₂-O) ₂-
$$\cdots$$
 (2) -16 | SO₃-K⁺

- (O-CH₂CH₂) ₂-O-Bp-O- (CH₂CH₂-O) ₂-
$$\cdots$$
 (2) -18 | SO₃-K⁺

CH₃ CH₃ | - (O-CHCH₂)
$$_2$$
-O-Ph-O- (CH $_2$ CH-O) $_2$ - ... (2) -20 | SO $_3$ -K⁺

[0051]

【化18】

SO3-K+

【0052】なお、上記式(2)-1~(2)-24 中、Phはフェニレン基を表わし、Npはナフチレン基 を表わし、Bpはピフェニレン基を表わしている。

【0053】上記式(2)-1~(2)-24のうち、 (2)-1, (2)-3, (2)-5, (2)-13, (2)-15、(2)-17で示される化合物成分を用 いるのが好ましく、(2)-1、(2)-13で示され る化合物成分がさらに好ましい。

【0054】また、ポリエーテルエステルを構成する炭 素数2~10のグリコール成分(B3)としては、例え ぱエチレングリコール、1,4一ブタンジオール、プロ ピレングリコール、1,6一ヘキサンジオール、3ーメ チルー1.5-ペンタンジオールの如き直鎖状または分 岐鎖状のグリコール、ジエチレングリコールあるいはチ オジエタノールの如き酸素原子あるいは硫黄原子で中断 されたグリコールを挙げることができる。

【0055】かかるグリコール成分は単独で用いてよ く、また2種以上併用してもよい。この中で1,6一へ 40 キサンジオール、ジエチレングリコールを用いたポリエ ーテルエステルは、本発明の組成物の帯電防止効果を向米

$$HOOC-CH_2-O-(R^{10}-O)_1-CH_2COOH$$

【0060】(CCで、R10は炭素数2~4のアルキレ ン基であり、tは分子量が200~50,000となる 数である。)で表わされるものが好ましい。これらのう ち、R1°がエチレン基であるもの、あるいはエチレン基 とプロピレン基との組合せであるものが特に好ましい。※

$$HO-CH_2-CII-OII$$

 $CH_2-O-(R^{11}-O)_u-R^{12}$ (9)

*上させる点で好ましい。

【0056】さらに、ポリエーテルエステルを構成する ポリアルキレンオシキシド成分 (B4) は、数平均分子 量200~50,000を有しそしてポリ(アルキレン オキシド)グリコール成分、ポリ(アルキレンオキシド グリコール) ビス (カルボキシメチル) エーテル成分お よびポリオキシアルキレングリコール―モノ―2、3― 30 ジヒドロキシプロピルエーテル成分から選ばれる。とれ らは1種又は2種以上組合せて使用することができる。 【0057】ポリ (アルキレンオキシド) グリコールと しては、例えばポリ(炭素数2~4のアルキレンオキシ ド) グリコールが好ましく、ポリ (エチレンオキシド) グリコール、コポリ (エチレンオキシド/プロピレンオ キシド) グリコールが特に好ましい。

【0058】ポリ(アルキレンオキシドグリコール)ビ ス(カルボキシメチル)エーテルとしては、例えば下記 式(8)

[0059]

【化19】

【化20】

※【0061】また、ポリオキシアルキレングリコールー モノ-2, 3-ジヒドロキシプロビルエーテルとして は、下記式(9) [0062]

【0063】(CCで、R¹¹は炭素数2~4のアルキレン基であり、R¹²は炭素数1~12の炭化水素基であり、そしてuは分子量が200~50,000となる数である。)で表わされるものが好ましい。式(9)中、R¹²の炭素数1~12の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、フェニル基、あるいは置換基としてアルキル基、フェニル基、ハロゲン基、アルコシキ基を持つフェニル基等を挙げることができる。

【0064】ポリオキシアルキレングリコール―モノー 10 2, 3-ジヒドロキシプロピルエーテルとしては、例え ぱポリオキシエチレングリコールーモノメチル―モノー 2, 3-ジヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシエ チレングリコール―モノエチル―モノ―2、3―ジヒド ロキシプロピルエーテル、ポリオキシエチレングリコー ルーモノイソプロピルーモノー2,3ージヒドロキシブ ロピルエーテル、ポリオキシエチレングリコール―モノ セチルーモノー2, 3一ジヒドロキシプロビルエーテ ル、ポリオキシエチレングリコール―モノフェニル―モ ノー2, 3ージヒドロキシプロビルエーテル、ポリオキ 20 シエチレングリコール―モノ―4―ビフェニル―モノー 2. 3 - ジヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシブ ロピレングリコールモノメチルーモノー2, 3一ジヒド ロキシプロピルエーテル、ポリオキシプロピレングリコ ールーモノー4,4'ーピフェニルーモノー2,3一ジ ヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシエチレングリ コール/ポリオキシプロピレングリコール共重合体のモ ノメチル―モノ―2,3―ジヒドロキシプロピルエーテ ルを挙げることができる。

【0065】 これらの中でポリオキシエチレングリコー 30 ルーモノメチルーモノー2, 3 ージヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシエチレングリコールーモノフェニルーモノー2, 3 ージヒドロキシプロピルエーテルが好ましい。

【0066】上記のうち、ポリアルキレンオキシド成分 (B4)のアルキレンオキシド部分がエチレンオキシド であることが特に好ましい。

【0067】上記の如きポリアルキレンオキシド成分(B4)は単独であるいは組合せて用いることができる。ポリアルキレンオキシド成分は数平均分子量200 40~50,000、好ましくは500~30,000、より好ましくは1,000~20,000である。

【0068】ポリエーテルエステルについて、(B1) 成分を基準にして、(B2)のスルホン酸塩基を含有する化合物成分が5~50モル%であり、そして(B1)、(B2)、(B3) および(B4)の4成分の合計を基準にして、(B4)のポリアルキレンレンオキシド成分が好ましくは10~40重量%、より好ましくは12~35重量%、特に好ましくは15~35重量%を占めるのが望ましい。

【0069】10重量%より少ないと帯電防止効果が小さくなる傾向が見られ、40重量%より多いとポリエーテルエステルの屈折率が低下して光線透過率の高い透明性に優れた組成物が得難くなる。

【0070】ポリエーテルエステル(B)は上記ポリカーボネート樹脂(A)と実質的に混和しない。すなわち、両者は分子レベルで混和することはなく、本発明の組成物ではポリエーテルエステル(B)はポリカーボネート樹脂の中に連続した層又は筋として分散した不連続相を形成している。

【0071】ポリエーテルエステル(B)は、本発明において、スルホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸成分(B1)、スルホン酸塩基を含有する化合物成分(B2)、炭素数2~10のグリコール成分(B3)およびポリアルキレンオキシド成分(B4)を重合単位として含有する共重合体であることができ、あるいは、スルホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸成分(B1)、スルホン酸塩基を含有する化合物成分(B2)および炭素数2~10のグリコール成分(B3)を重合単位として含有する共重合体と、芳香族ジカルボン酸性成分(B1)、炭素数2~10のグリコール成分(B3)およびポリアルキレンオキシド成分(B4)を共重合単位として含有する共重合体との組合せとすることもできる。

【0072】ポリエーテルエステル(B)は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、5~40重量部の割合で含有される。かかるポリエーテルエステル(B)が5重量部より少ないと、得られる組成物の帯電防止効果が不十分になる。また40重量部を超えると、得られる組成物の物性が大きく低下する。好ましい割合は、ポリエーテルエステル5~30重量部、より好ましくは7~25重量部であり、さらに好ましくは10~20重量部である。

【0073】ポリエーテルエステル(B)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/d1)が0.3以上であることが好ましい。還元粘度が0.3より小さいと、組成物の耐熱性や、機械物性低下の原因となる。還元粘度の上限は、かかるポリマーが実質的に線状の重合体であるので、帯電防止効果の点でも機械物性の点でも高い方が好ましいので特にないが、実質的な還元粘度の上限は4.0程度である。還元粘度はより好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.5以上である。

【0074】かかるポリエーテルエステル(B)は、上記成分(B1)、(B2)、(B3)及び(B4)をそれぞれ誘導するエステル形成性誘導体等の化合物をエステル交換触媒の存在下、常圧又は減圧状態にて150~300℃で加熱溶融し重合反応せしめることによって得50ることができる。

【0075】エステル交換触媒としては通常のエステル 交換反応に使用できるものなら特に制限はない。かかる エステル交換触媒としては、例えば三酸化アンチモン等 のアンチモン化合物、酢酸第一錫、ジブチル錫オキサイ ド、ジフチル錫ジアセテート等の錫化合物;テトラブチ ルチタネート等のチタン化合物;酢酸亜鉛等の亜鉛化合 物;酢酸カルシウム等のカルシウム化合物;炭酸ナトリ ウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩等を例示すると とができる。これらのうちテトラブチルチタネートが好 ましく用いられる。

【0076】また、上記触媒の使用量としては、通常の エステル交換反応における使用量でよく、概ね使用する 酸成分1モルに対し、0.01~0.5モル%が好まし く、0.03~0.3モル%がより好ましい。また、反 応時には酸化防止剤等の各種安定剤を併用することも好 ましい。

【0077】上記成分(B1)、(B2)、(B3)、 及び(B4)それぞれを与える化合物を加熱溶融し重縮 合する温度としては、初期反応として、150℃から2 00℃で数十分から十数時間エステル化反応及び/又は 20 エステル交換反応を留出物を留去しながら行った後、反 応物を高分子量化する重合反応を180℃から300℃ で行う。180℃より温度が低いと反応が進まず、30 0℃より温度が高いと、分解などの副反応が起こり易く*

 (R^4) P A r^2 - S O₃ - M⁺

【0083】(CCで、Ar'は炭素数6~20の(p +1) 価の芳香族基を表わし、M+は金属イオン、テト ラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアン モニウムイオンを表わし、R'は炭素数1~20のアル キル基を表し、そしてpは1~5の数である)で表わさ 30 れる化合物が特に好ましく用いられる。

【0084】式(5)中、Ar'は炭素数6~20の (p+1)価の芳香族基を表わし、例えばベンゼン環、 ナフタレン環、ビフェニル環等を挙げることができる。 M+は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン 又はテトラアルキルアンモニウムイオンである。かかる イオンの例としては、前記式(1)について例示したも のと同じものを挙げることができる。R'は炭素数1~ 20のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状で ル、エチル、イソプロピル、オクチル、デシル、ドデシ ル、セチル等を挙げることができる。

【0085】イオン性界面活性剤であるスルホン酸塩と しては、例えばドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシ ルスルホン酸カリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、 デシルスルホン酸カリウム、セチルスルホン酸ナトリウ ム、セチルスルホン酸カリウムの如きアルキルスルホン 酸塩;ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシ ルベンゼンスルホン酸カリウム、デシルベンゼンスルホ ン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、

*なるためである。重合反応温度は200℃から280℃ がさらに好ましく、220℃から250℃が特に好まし い。この重合反応の反応時間は反応温度や触媒量にもよ るが、通常は数十分から数十時間程度である。

【0078】本発明の樹脂組成物は、さらに、イオン性 界面活性剤(C)を含有する。

【0079】一般に樹脂に対して帯電防止効果を発現さ せるために界面活性剤を添加するのは従来公知である が、そうした方法では、水洗や拭き取りにより帯電防止 10 効果が低下してしまう。しかしながら、ポリエーテルエ ステル(B)を含有する本発明の樹脂組成物ではイオン 性界面活性剤を含有することによって帯電防止効果が向 上し、驚くべきことに水洗や拭き取りによっても効果が 損なわれることはない。

【0080】(C)イオン性界面活性剤としては、アニ オン界面活性剤が好ましく、アルキルスルホン酸塩、ア ルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスル ホン酸塩の如くスルホン酸塩基を含有するアニオン界面 活性剤がより好ましい。

【0081】イオン性界面活性剤としては、例えば下記 式(5)

[0082]

【化21】

..... (5)

セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼン スルホン酸カリウムの如きアルキルベンゼンスルホン酸 塩;モノ、ジ又はトリイソプロビルナフタレンスルホン 酸ナトリウム、モノ,ジ又はトリイソプロピルナフタレ ンスルホン酸カリウム、モノ、ジ又はトリオクチルナフ タレンスルホン酸ナトリウム、モノ、ジ又はトリオクチ ルナフタレンスルホン酸カリウム、モノ、ジ又はトリド デシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、モノ、ジ又は トリドデシルナフタレンスルホン酸カリウムの如きアル キルナフタレンスルホン酸塩を挙げることができる。 【0086】上記イオン性界面活性剤は、単独で、また

は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0087】上記のイオン性界面活性剤の添加量は、

(A) ポリカーボネート樹脂100重量部、(B) ポリ あってもよい。かかるアルキル基としては、例えばメチ 40 エーテルエステル5~40重量部に対し、0.5~10 重量部であり、さらに(B)成分に対しては10~30 重量%が好適である。かかる添加量が0.5重量部より 少ないとイオン性界面活性剤の添加による帯電防止効果 が十分発揮されないことがあり、10重量部を超えると ポリカーボネート樹脂組成物の物性が低下する原因にな ったり、取り扱い性の低下を招くためである。イオン性 界面活性剤の添加量としては1~8重量部がさらに好ま しい。

> 【0088】本発明のポリカーボネート樹脂組成物はフ ェノール性抗酸化剤(D)を使用する。フェノール性抗

24

酸化剤(D)としては下記(4)式で表わされる構成ユニットを分子内に有するものがさらに好ましい。 【0089】

【化22】

【0090】(式中、R**)は水素原子、メチル基、または t - ブチル基のいずれかを、- は単結合を表わす) 該フェノール性抗酸化剤(D)の使用は、本発明の目的を達成するために必須であり、かかる化合物の使用量は、前記(A)ポリカーボネート樹脂 100重量部と(B)ポリエーテルエステル5~40重量部に対して*

*0.02ないし10重部を、更に(B)成分100重量部に対して0.03ないし10重量部が好適に、さらに好ましくは0.05ないし7.5重量部が配合される。【0091】かかる配合量が0.02重量部より少ないと、樹脂を長期間に渡り成形して得られた成形品について、帯電防止性能が安定的に良好であり、さらには該成形品の外観、色調も又安定的に良好である本発明の目的とするポリカーボネート樹脂を提供することはできない。又10重量部以上使用しても更なる剤添加の効果が10見られないし、又逆に成形品の物性が低下する原因に成るとともに、コスト的にも好ましくない。

【0092】本発明で好ましく使用できる前記(4)で表わされる構成ユニットを有するフェノール性抗酸化剤 (D)としては

[0093]

【化23】

 $\cdots (4) -1$

$$\cdots$$
 (4) -2

[0094]

[化24]

$$HO \xrightarrow{25} CH_2 \xrightarrow{C} CH_2 \xrightarrow{C} OH$$

$$CH_2 \xrightarrow{C} CH_2 \xrightarrow{C} OH$$

$$CH_2 \xrightarrow{C} CH_2$$

.... (4) -1

$$CH_{2} CH_{2} CH_{2}$$

.... (4) -5

[0095]

【化25】

HO
$$\stackrel{\overset{}{\smile}$$
 CH₂ $\stackrel{\overset{}{\smile}$ CH₂ $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$ OH $\stackrel{\overset{}{\smile}$

$$HO \longrightarrow CH \longrightarrow OH$$
 (4) -8
$$CH_3 \stackrel{C}{|} CH_2 CH_3$$

$$CH_2 \stackrel{|}{|} CH_3$$

[0096] 【化26】

[0097]

$$HO \longrightarrow CH_2CH_2 - C - O - C_9H_{19}$$

$$CH_3 \longrightarrow CH_2CH_2 - C - O - C_9H_{19}$$

[0098]

【化28】

$$(HO - CH_2 - C - O - CH_2) - C - CH_2 - C - O - C$$

$$(HO - CH_2 - C - O - CH_2) + C \qquad \cdots (4) -18$$

$$(HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-O-CH_2) \longrightarrow C$$
 (4) -19

$$(HO - CH2CH2-C-O-CH2) - CH2CH2-CO-CH2 - CO-CH2 - C$$

$$(HO \longrightarrow CII_2CH_2-C-O-CH_2) \longrightarrow C \qquad \cdots (4) -21$$

[0099] [化29]

$$(HO - CH_2 - C - O - CH_2 CH_2 - O - CH_2) = \cdots (4) -22$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2 - O - CH_2) \longrightarrow (4) -23$$

$$CH_3 \longrightarrow O$$

$$(HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-O-CH_2CH_2-O-CH_2) \longrightarrow (4) -24$$

$$\begin{array}{c} (HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-O-CH_2CH_2-O-CH_2) & \cdots \\ CH_3 & O \end{array}$$

$$(HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-O-CH_2CH_2-O-CH_2) \longrightarrow (4) -26$$

[0100]

【化30】

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2) \longrightarrow S$$

$$(4) -27$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2 \longrightarrow S \qquad \cdots (4) -28$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2) \longrightarrow S \qquad \cdots (4) -29$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2) \longrightarrow S \qquad \cdots (4) -30$$

$$CH_3 \qquad O$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - O - CH_2 CH_2) \xrightarrow{2} S \qquad \cdots \qquad (4) -31$$

$$\begin{array}{c} & * & * & (\text{K31}) \\ & \text{CH}_3 & \text{O-CH}_2 \\ & \text{CH}_2 - \text{C-O-CH}_2 - \text{C-CH} \\ & \text{CH}_3 & \text{O-CH}_2 \\ \end{array} \right) \\ & \text{CH}_3 & \text{O-CH}_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_3 & O-CH_2 \\
CH_2CH_2-C-O-CH_2-C-CH \\
O & CII_3 & O-CH_2
\end{pmatrix}$$

$$C & \cdots (4) -34$$

[0103]

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3

[0104]

【化34】

HO
$$\leftarrow$$
 CH₂ CH₂ CH₂ \rightarrow OH

CII₃ CH₂ CII₃ (4) -39

OH

$$CH_{2}CH_{$$

 $\begin{array}{c} * & * \text{ (4L35)} \\ \text{HO-O-CH}_2\text{CH}_2 & \text{CH}_2\text{CH}_2 & \text{OH} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{array}$ (4)

$$CH_{2}CH_{$$

[0106]

特開平11-343401

$$HO \longrightarrow O \longrightarrow OH$$
 $\cdots (4) -43$

$$HO \longrightarrow CH_2 \longrightarrow OH$$
 (4) -40

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(4) -48$$

$$(HO \longrightarrow CII_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad (4) -49$$

[(0108)]

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2 - C - NH - CH_2 CH_2 CH_2 \longrightarrow C$$

$$(HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-NH-CH_2CH_3CH_2 \longrightarrow C$$

$$(4) -53$$

[0109]

$$(HO \longrightarrow CH_2 - P - (O - C_2H_5)_2 \qquad \cdots (4) -54$$

$$(HO - CH_2CH_2 - P - (O - C_2H_5)_2 \qquad \cdots (4) -55$$

$$(HO - CH_2CH_2 - P - (O - C_2H_5)_2 \qquad \cdots (4) -56$$

$$CH_3 \qquad O$$

【0110】これらのフェノール性抗酸化剤(D)のう チル基で表わされる化合物が本発明の目的を達成するの に好ましい。これらのいくつかを例示すると (4)-(4) - 15, (4) - 17, (4) - 19, (4) - 20. (4) - 22. (4) - 24. (4) - 25.(4) - 27, (4) - 29, (4) - 30, (4) - 30 [(£40]

 $\times 31$, (4) -32, (4) -33, (4) -34, ち上記(4)で表わされる構成ユニットとしてR³¹=メ (4)-35、(4)-37、(4)-38、(4)-40, (4) - 45, (4) - 46, (4) - 47,(4) - 48, (4) - 49, (4) - 51, (4) -4、(4)-5、(4)-9、(4)-10、(4)- 52、(4)-54、(4)-55等が挙げられる。 11、(4)-12、(4)-13、(4)-14、 40 【0111】本発明で好ましく使用される(E)スピロ タイプ亜燐酸化合物成分は下記式(3) [0112]

$$R^{21}-O-P$$
 $P-O-R^{22}$ (3)

【0113】 [式中R'', R''はそれぞれ独立に水素原 基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル 子、置換されていても良い炭素数1~30のアルキル 50 基、アルキルアリール基、多価フェノール残基、水酸基

が残っている多価アルコール残基、又は残基中の水酸基 の少なくとも一つがホスファイトエステルとなっている 多価アルコール残基を表わす。] によって表わされるス ピロタイプ亜燐酸化合物である。

【0114】前記(3)であらわされる(E)スピロタ 配合される。かかる配合量が0.0001重量部より少*10 【化41】

イプ亜燐酸化合物は前記(A)ポリカーボネート樹脂1 00重量部、(B) ポリエーテルエステル5~40重量 部に対し0.0001~2重量部を、さらに(B)成分 100重量部に対して0.0005~5重量部が好適に *ないと安定的に良好な耐電防止性能を発揮させる効果が 見えにくく、さらに成形品の外観、色調を向上させる効 果も又見えにくい。

【0115】又更に添加量が2重量部を超えて配合され ると、成形品の物性が低下する原因に成るとともにコス ト上昇の原因に成り好ましくないことがある。

【0116】本発明に好ましく使用される前記式(3) で表わされる代表的な化合物を構造式で示すと [0117]

$$C_8H_{17}-O-P$$
 C
 CH_2-O
 $P-O-C_8H_{17}$
 C
 CII_2-O

$$C_{18}H_{37}-O-P$$
 $C_{18}H_{37}-O-P$
 $C_{18}H_{37}-O-P$
 $C_{18}H_{37}$
 $C_{18}H_{37}-O-P$
 $C_{18}H_{37}$
 $C_{18}H_{37}-O-P$
 $C_{18}H_{37}$
 $C_{18}H_{37}-O-P$
 $C_{18}H_{37}$
 $C_{18}H_{37}-O-P$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & O-CH_2 & CH_2-O \\
\hline
 & O-CH_2 & CII_2-O \\
\hline
 & O-CH_2 & CII_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & O-CII_2 \\
\hline
 & O-CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2-O \\
\hline
 & P-O-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CII_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CII_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O-CH_2 & CH_2-O \\
\hline
O-CH_2 & CH_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
P-O-O
\end{array}$$
(3) -7

[0119]

【化431

(3) - 8

$$O-CH_2$$

$$CH_2-O$$

$$CH_2-O$$

$$CH_2-O$$

$$C_{9}II_{19}$$
 $C - C1I_{2}$ $CH_{2} - O$ $P - O - C1I_{9}$ $C_{9}H_{19}$ $C - CH_{2} - O$ $CH_{2} - O$ $CH_$

$$\left(\begin{array}{c}
O \leftarrow H \\
O - P \\
O - CH_2
\end{array}\right) C CH_2 - O P \\
O - CH_2$$

$$CH_2 - O P \\
O - CH_2$$

$$CH_$$

$$O-CII_2 CH_2-O$$

$$O-CH_2 CH_2-O$$

$$O-CH_2 CH_2-O$$

$$O-CH_2 CH_2-O$$

$$\begin{array}{c|c}
 & O-CH_2 & CH_2-O \\
\hline
 & O-CH_2 & CH_2-O \\
\hline
 & O-CH_2 & CH_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2-O \\
\hline
 & CH_2-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2-O
\end{array}$$

$$C_9H_{19} \longrightarrow O-P$$

$$O-CH_2$$

$$CH_2-O$$

[0121] (化45]

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O - CII_2 & CII_2 - O \\
\hline
O - CH_2 & CH_2 - O \\
\hline
O - CH_2 & CH_2 - O
\end{array}$$

$$HO \longrightarrow CH_2O-P \longrightarrow CH_2 - CH_2-O \longrightarrow P-O-CII_2 \longrightarrow OH$$

$$O-CII_2 \longrightarrow CH_2-O \longrightarrow P-O-CII_2 \longrightarrow OH$$

$$O-CII_2 \longrightarrow CH_2-O \longrightarrow OH$$

$$O-CII_2 \longrightarrow OH$$

[0122]

【化46】

51

(3) -12

【0123】等が挙げられる。これらの内 $(3)-1\sim$ (3)-15の成分が、特にコストの点で好ましく使用される。

【0124】本発明の組成物には上記化合物が好ましく 使用されるが、次の一般式(10)で表わされる亜リン 酸化合物(以下ホスファイトと呼ぶ)を併用する事ができる。

[0125]

【化47】

【0126】 [CCでR''、R''およびR''は水素、ア ルキル基、アルケニル基、アリル基、アルアリル基、ア ラルキル基およびシクロアルキル基からなる群から選ば れる約1乃至30個の炭素原子を有する有機基を示

*素環を形成する二価の有機基をもったホスファィトも併 用できる。

[0127] 【化48】

す。]また次の下記式(11)で示される燐を介して複*10

$$R^{16}$$
 O
 $P-O-R^{17}$

..... (11)

【0128】[CCでR16は約2乃至3.0個の炭素原 子を有するアルキレン基、アリレン基、アラルキレン 基、アルカリレン基およびシクロアルキレン基からなる 群から選ばれる二価の有機基を示し、R17は前記R13、 R11およびR11と同じ意味をもつ一価の有機基を示

※す。]また次の下記式(12)で示される多数の二価の 有機基がポリマーを形成したホスファイトも併用でき

[0129] 【化49】

$$R^{18} \bigcirc P - O - R^{18} - O - P \bigcirc R^{n_{18}} \qquad \dots \dots \qquad (12)$$

【0130】また一個あるいは二個以上の基が燐と複素 ★【0131】 環を形成した次の下記式(13)で示されるホスファイ

【化501

$$R^{19} \stackrel{O}{\longleftrightarrow} P$$
 . $HO - R^{19} \stackrel{O}{\longleftrightarrow} P - O - R^{19} \stackrel{O}{\longleftrightarrow} P - O - R^{-19} \stackrel{O}{\longleftrightarrow} OH$ (13)

【0132】[CCにR19は三価の有機基を示す。]さ らに、特に好ましいホスファイトはビスアリル基が酸素 を介して燐に結合しているホスファイトで、芳香族核の 一つ又は両方に、一あるいは二以上のフェノール性ヒド☆

☆ロキシ基を有するか、あるいは有していない。これらの ホスファイトは下記式(14)で示される。

[0133]

【化51】

(HO)
$$_{m}$$
-Ar-O-P $<_{O}$ -Z (14)

【0134】[式中Arはピスアリル核、vは0乃至5 基の一つあるいは複数であり、ホスファイトの酸素原子 の原子価を満足させる。 Zはまた水素でもよく、(H 〇) v-A r型のピスアリル基であってもよい。 1ととで 使用される「有機ホスファイト」なる語は、上述のモノ 一、ジーおよびトリホスファイトを含み、さらにオキソ ―チオーホスファイトをも含む。通常ホスファイトは約 60炭素原子以上を有しないであろう。

ホスファイト、トリー2ーエチルヘキシルホスファイ の整数を示す。 Z は上記R13からR19で表わされる有機 40 ト、トリ (ジメチルフェニル) ホスファイト、トリオク タデシルホスファイト、トリ (第3-オクチルフェニ ル) ホスファイト、トリ (第3-ノニルフェニル) ホス ファイト、トリ (2-シクロヘキシルフェニル) ホスフ ァイト、トリーαーナフチルホスファイト、トリ (フェ ニルフェニル) ホスファイト、トリ (2-フェニルエチ ル) ホスファィト、トリドデシルチオホスファイト、ト リーP一第3一プチルフェニルチオホスファイト、フェ ニル・ジエチルホスファイト、フェニル・ジ(2-エチ ルヘキシル) ホスファイト、ジフェニル・モノ (2-エ

【0135】本発明に使用される代表的ホスファイトと しては、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホス ファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリデシル 50 チルヘキシル)ホスファイト、ジイソオクチル・モノト

リルホスファイト、モノフェニル・ジーシクロヘキシル ホスファイト、イソオクチル・ジフェニルホスファイ ト、ジイソオクチル・モノフェニルホスファイト、モノ ブチル・ジクレジルホスファイト、イソオクチル・ジ (オクチルフェニル) ホスファイト、ジ(2-エチルへ キシル)・モノ (イソオクチルフェニル) ホスファイ ト、ジデシル・チオジフェニルホスファイト、エチレン フェニルホスファイト、エチレン一第3一プチルホスフ ァイト、エチレンイソオクチルファイト、エチレンシク ロヘキシルホスファイト、エチレンイソヘキシルホスフ 10 ージノニルペンジル) ー4 ーノニルフェニル)) ホスフ ァイト等があげられる。

【0136】またアルカリ金属酸性ホスファイト、亜燐 酸及び上述のトリホスファイトのRの一つまたは二つが 水素であるような有機酸性ホスファイトも使用されう る。

【0137】その他のものとしては、ジ(フェニル) ホ スファイト、モノフェニルホスファイト、モノ (ジフェ ニル) ホスファイト、ジクレジルホスファイト、モノク レジルホスファイト、ジ (O'ーイソオクチルフェニ ル) ホスファイト、ジ (P-エチルヘキシルフェニル) ホスファイト、ジ (P-第3-オクチルフェニル) ホス ファイト、ジ(P-第3-オクチルフェニル) ホスファ イト、ジー2ーエチルヘキシルホスファイト、モノー2 一エチルヘキシルホスファイト、ジイソオクチルホスフ ァイト、モノイソオクチルホスファイト、モノードデシ ルホスファイト、2-エチルヘキシル・フェニルホスフ ァイト、2-エチルヘキシル・n-オクチルフェニルホ スファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、モノシク ロヘキシルホスファイト、ジ(2-シクロヘキシルフェ ニル) ホスファイト、ジーαーナフチルホスファイト、 ジフェニルフェニルホスファイト、ジ(2-フェニルエ チル) ホスファイト、ジベンジルホスファイト、モノベ ンジルホスファイト、nーブチル・クレジルホスファイ ト、ジドデシルホスファイト、デシル・フェニルホスフ ァイト、第3一オクチル・フェニルホスファイト、第3 ープチル・フェニルホスファイト、エチレンホスファイ ト、フェニルシクロヘキシルホスファイト、イソオクチ ル・トリルホスファイト、ジテトラヒドロフルフリルホ スファイト、ジフリルホスファイト等がある。

【0138】更に代表的なビスアリルホスファイトとし ては例えばビス(4,4'-チオビス(2-第3-ブチ ルー5-メチルフェノール)) イソオクチルホスファイ ト、モノ(4, 4'ーチオピス(2-第3-ブチルー5 ーメチルフェノール))ジフェニルホスファイト、トリ (4, 4'-nーブチリデンピス(2-第3-ブチルー 5-メチルフェノール)) ホスファイト、(4, 4'-ベンジリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフェ ノール))ジフェニルホスファイト、イソオクチル― 2, 2'ーピス (パラヒドロキシフェニル) プロパンホ

ス(2-第3-ブチル-5-メチルフェノール) ホスフ ァイト、(4, 4'ーチオピス(2-第3-プチルー5 ーメチルフェノール) ホスファイト、2ーエチルヘキシ ルー2, 2'ーメチレンビス(4-メチルー6, 1'-メチルシクロヘキシル)フェノールホスファイト、トリ (2, 2'ービス(パラヒドロキシフェニル)プロパ ン) ホスファイト、トリ(4,4'ーチオビス(2一第 3一プチルー5ーメチルフェノール) ホスファイト、イ ソオクチル $(2, 6- \forall z)(2'- \forall z)(2+ \forall z)(2$ ァイト、テトラトリデシルー4, 4'ーnープチリデン ビス(2-第3-ブチル-5-メチルフェニル)ジホス ファイト、テトライソオクチルー4, 4'ートリビス (2-第3-ブチルー5-メチルフェニル) ジホスファ ーメチルシクロヘキシルフェニル) ポリホスファイト、 イソオクチルー4, 4'ーイソプロピリデンービスフェ ニルーポリホスファイト、2ーエチルヘキシルー2, 2′ーメチレンピス(4ーメチルー6、1′ーメチルシ 20 クロヘキシル)フェニルトリホスファイト、テトラトリ デシルー4, 4'ーオキシジフェニルジホスファイト、 テトラーnードデシルー4,4'-nープチリデンビス (2-第3-ブチル-5-メチルフェノール)ジホスフ ァイト、テトラトリデシルー4,4'ーイソプロビリデ ンビスフェニルジホスファイト、トリートリデシルブタ ン-1, 1, 3-トリス(2'ーメチル-5'-第3-ブチルフェニルー4′)トリホスファイト等があげられ る。

【0139】 これらホスファイトの使用量は通常範囲即 ち(A) ポリカーボネート樹脂100重量部、(B) ポ リエーテルエステル5~40重量部に対し0.0001 ないし1 重量部添加することができる。これらホスファ イト成分は樹脂の溶融成形時の滞留焼けによる色調劣化 を防止する効果がある。他方溶融成形時ポリエーテルエ スエテルの分子量を低下させる効果も又見られる。した がって該ホスファイト成分の使用に当たっては、使用目 的に適った使用法をとることが必要である。

【0140】イオン性界面活性剤(C)を含む本発明の 樹脂組成物では、イオン性界面活性剤(C)がポリエー テルエステル(B)に対してより親和性を有するため、 ポリカーボネート樹脂(A)の屈折率とポリエーテルエ ステル(B)の屈折率の差は、ポリカーボネート樹脂 (A) の屈折率とポリエーテルエステル (B) とイオン 性界面活性剤(C)の混合物の屈折率との差として現れ る。(この時(D)、(E)成分の寄与は、量が少ない ため無視できる。) それゆえ、イオン性界面活性剤 (C)を含有する本発明の樹脂組成物では、ポリカーボ ネート樹脂(A)の屈折率と、ポリエーテルエステル (B) とイオン性界面活性剤(C)の混合物の屈折率と スファイト、トリデシル―4, 4′ーnーブチリデンビ 50 の差を0.04以下とする必要がある。(B)と(C)

の混合物の屈折率はイオン性界面活性剤(C)の配合量 に依存する。

【0141】屈折率との差が0.04以下であるのは全可視光線領域に亘のが好ましいいが、実用的には、少なくともフラウンホーファー腺のD腺(波長589nm)における屈折率の差が、0.04以下であればよい。この差が0.04を超えると、樹脂組成物中において、ポリカーボネート樹脂(A)とポリエーテルエステル

(B)の不連続層の界面で光散乱が生じ易くなり、濁りを生じて透明性が低下する。

【0142】本発明の組成物は透明性に優れるものであり、したがってヘーズ値は40%以下であり、好ましくは20%以下である。

【0143】又本発明の樹脂組成物は同時に帯電防止に 優れており、表面抵抗値が1*10¹⁰~1*10¹¹Ω/ c m¹のものである。

【0144】本発明の樹脂は、ポリカーボネート樹脂(A)、ポリエーテルエスエテル(B)、イオン性界面活性剤(C)、およびフェノール性抗酸化剤(D)、好ましくはさらにスピロタイプ亜燐酸化合物(E)、およ20び必要に応じて各種添加剤を、それ自体公知の方法で混練することにより製造される。

【0145】(C)を含まない本発明の樹脂組成物を製造する場合には(A)、(B)、および(D)、好ましくはさらに(E)成分を直接混練すればよいが、

(A), (B), (C)、および(D)、好ましくはさらに(E)成分含む本発明の組成物を製造する場合、上記(A), (B), (C)、および(D)、好ましくはさらに(E)成分の混合の順序に関しては、たとえばすべてを混合する場合、数種類を予め混合した後他の成分30と混合する方法が挙げられる。こうした場合は従来公知の方法で実施可能である。

【0146】 こうした方法の中では、すべてを同時に混合する方法、あるいは(B)、(C)、および(D)、さらには(E)を予め混合しておいた後、(A)を混合する方法が好ましい。特に(C) および(D)、さらには(E)を(B)製造中の任意の段階で予め添加混合するか、あるいは(D) さらには(E)を(B)製造中の任意の段階で予め添加混合しておき、このようにして得られた(B) および(D)、さらには(E)の混合物と40(C)を一軸あるいは2軸の溶融押し出し混練する方法が、本発明の目的を達成するために好ましい方法である。

【0147】このような予備の溶融混練温度としては140℃から300℃である。140℃より低いと混練が十分行われないし300℃より高いと分解等の劣化を引き起こし好ましくない。溶融混練温度としては好ましくは200℃から250℃である。

【0148】 Cのようにして製造された(B)、および(D)、さらには(E)の混合物と(A), (C)を一 50

軸あるいは2軸の溶融押出機を用いて、必要に応じて其の他の各種添加剤といっしょに、混練する。ポリカーボネート樹脂(A)との溶融混練の温度としては、ポリカーボネート樹脂(A)の溶融温度に依存するが、ほぼ250~320℃が好ましい。

58

【0149】本発明の樹脂組成物には、上記の如く必要に応じ各種添加剤を添加含有させることができる。かかる添加剤としては、たとえば、ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウイスカー、炭素繊維、アスベストのような繊維状強化剤、タルク、炭酸アルシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フレーク、金属粉末のような各種充填剤、燐酸エステル、亜燐酸エステルに代表される耐熱安定剤あるいは光安定剤、滑剤、顔料、各種難燃剤、難燃助剤、可塑剤などを挙げることができる。

【0150】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、これを2mm厚さの成形品に成形したとき、可視光線の透過率が60%以上であることが透明性の点で好ましい。透過率が60%より少ないとポリカーボネート樹脂の特性のひとつである透明性が損なわれるので好ましくないことがある。光線透過率は高いほど好ましく、65%以上であることが更に好ましい。

【0151】本発明における好ましい態様は(A)、

(B)、(C)、および(D)、好ましくはさらに

(E)を含み、(A)成分のポリカーボネート樹脂が屈折率1.56~1.60であり、(B)のポリエーテルエステルがナフタレンジカルボン酸成分、上記式(1)で表わされる化合物成分および又は上記式(2)で表わされる化合物成分より成る群より選択される少なくとも一種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分、ヘキサメチレングリコール又はヘキサメチレングリコールとエチレングリコールの組み合わせならびに数平均分子量200~50,000のポリエチレンオキシド成分から主として成り、(C)のイオン性界面活性剤が上記式(5)においてAr²がナフタレン環、またはビフェニル環である化合物であり、(D)成分が上記式(3)で表わされる構成ユニットを有するフェノール性抗酸化剤であり、(E)成分が上記式(4)で表わされるスピロタイブ亜燐酸化合物である樹脂組成物を提供するものであ

[0152]

る。

【発明の効果】本発明において(A)ポリカーボネート樹脂、(B)ポリエーテルエステル、(C)イオン性界面活性剤より成る組成物の、透明性と永久的な帯電防止性能を損なうことなく、上記組成に対し、(D)フェノール性抗酸化剤化合物、好ましくはさらに(E)スピロタイプ亜燐酸化合物を配合することにより、長期間に渡り成形して得られた成形品について、帯電防止性能が安定的に良好であり、さらに、外観形状、色調良好な溶融

成形品、たとえば種々の成形品、シート、フィルム等と することができる樹脂組成物を提供することができる。 【0153】種々の成形品としては例えばハウジング、 容器、マスク、パイプ、とい、窓板、防音壁、建材、レ ンズ等の光学部品、医療用部品等を挙げることができ る。

[0154]

【実施例】以下実施例を挙げて本発明の好ましい態様に ついて記載するが、本発明は実施例のみに限定されるも のではない。実施例中「部」は「重量部」を意味する。 【0155】還元粘度は、特に指定のない限りフェノー ル/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶 媒中において濃度1.2(g/d1)、35℃にて測定 した値である。また、実施例中のイソプロビルナフタレ ンスルホン酸ナトリウムは、ナフタレン環にイソプロピ ル基が2~3個置換したものである。

【0156】屈折率はアツベ屈折計(株式会社アタゴ 製)により測定した。

【0157】衝撃強度はASTM D256に従い1/ 8 インチで、熱変形温度 (HDT) はASTM D64 20 8に従い、1/8インチ、荷重18.6kg/cm²で それぞれ測定した。

【0158】表面固有抵抗率(R)は、試験片を、20 ℃、湿度60%の雰囲気下で24時間放置した後、超絶 縁計(東亜電波工業株式会社製SM-8210)を用い て印荷電圧1000Vにて測定した。成形品(試験片) の水洗は、30℃の流水で2時間洗浄を行い、清浄な紙 で水分をふき取った。その後、同様の条件で乾燥し、表* * 面固有抵抗率の測定を行った。測定結果は表面固有抵抗 率R (Ω/cm²)の常用対数(logR)で表示し tc.

60

【0159】成形品の全光線透過率及びヘーズについて は、ASTM D-1003に従い、光線透過率を測定 した。測定には、株式会社 村上色彩技術研究所製 へ イズ・透過・反射率計 HR―100を用い、サンプル 厚2mmで、CIE Source Cにより測定し *اح*ہ

10 【0160】[予備混合物の製造1]1074重量部の 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、381重量 部の4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカル ボン酸ジメチル、910重量部の1,6-ヘキサメチレ ングリコール、750重量部のポリエチレングリコール (数平均分子量=2000、生成ポリマー全体の30重 量%)、および1.3重量部のテトラブチルチタネート を精留塔および攪拌装置を備えた反応機に入れ容器内を 窒素置換した後、常圧下、220℃に昇温した。220 ℃でメタノールを留去しながら5時間反応を行った後、 反応物を攪拌装置を備えた真空流出系を有する反応機に 入れ、45分間で240℃まで昇温した。その時点で徐 々に反応系内を減圧し、60分後0.2mmHgとし、

150分後に重合体を得た。得られたポリエーテルエス テルの還元粘度は1.40であった。 【0161】更にそとへ、イソプロビルナフタレンスル

ホン酸ナトリウム500重量部、下記式(3)-7

[0162] 【化52】

$$\begin{array}{c|c}
O - CH_2 & CH_2 - O \\
C & P - O - O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O - CH_2 & CH_2 - O \\
C & CH_2 - O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 - O & O
\end{array}$$

【0163】であらわされるスピロタイプ亜燐酸化合物 1.25重量部(生成ポリマー全体の500ppm)、

下記式(4)-34

% [0164] [化53]

【0165】であらわされる、フェノール性抗酸化剤2 5 重量部(生成ポリマー全体の1wt%)を加え、反応 容器内を窒素置換した後、240℃で減圧下1時間攪拌 した。この混合物をF1とする。このものの屈折率は 1.577でであった。

【0166】[予備混合物の製造2:F2~13、1 4、16、17、22、23]下記表1~3に示す化合 物(式(3)-、および(4)-で示す化合物は上記参 作で反応を行い各種のポリエーテルエステルを製造し た。この混合物をF2~F13、F14、F16、F1 7、F22、F23とする。

【0167】[予備混合物の製造3:F18, 191下記 表3中に示す化合物(式(3)-、および(4)-で示 す化合物は上記参照)の所定量を用いて、予備混合物の 製造1と同様の操作により、反応を実施し2種のポリエ ーテルエステルを得た。この2種のポリマーおよびイソ 照)の所定量を使用して予備混合物の製造1と同様の操 50 プロビルナフタレンスルホン酸ナトリウムの表3中の量

を30mmφ同方向回転2軸エクストルーダー(池貝鉄 工(株)製; PCM30)を用いて、ポリマー温度20 0℃、平均滞留時間5分の条件下で溶融混練しこれをペ レット化した。得られた混合物を、F18, F19とす る。

61

【0168】[予備混合物の製造4:F20, 21]予備 混合物の製造2:F15で得られたものと同じポリエー テルポリエステル520部およびイソプロピルナフタレ ンスルホン酸ナトリウムの、表3中の量を30mmø同 方向回転2軸エクストルーダー (池貝鉄工(株)製; P 10 【0170】 CM30)を用いて、ポリマー温度200℃、平均滯留

時間5分の条件下で溶融混練しこれをペレット化した。 得られた混合物をF20, F21とする。

62

【0169】[予備混合物の製造5:F24, 25]下記 表3に示す化合物(式(3)-、および(4)-で示す 化合物は上記参照) の所定量を使用して予備混合物の製 造1と同様の操作で反応を行い各種のポリエーテルエス テルを製造し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナト リウムを溶融混練しこれをペレット化した。得られた混 合物を、F24、F25とする。

【表1】

部票人		8)	(8) な リューテルステレ				(0) 付少性界面活	臣, 115, 094.3, 丑	(D) 72/-1/4 F !	子供混合物	対応突施例
松							性剂: 爆烧,	秦概化合位	r-jarije	9.图折串	/ 比较图
							(衛衛節)	数章	11 D.		
	(81) スタホン酸	(82) スルキン酸塩	1-4/, /(08)	(B4) # 17/41/7	運元格度	混合される2つ		(B)+(c)+(0)+((明)に関して、		
	基を挿たな	基を1有する化	成分	秋. 唯分		Of UI-Thixeh		の元間に	ž.		
	いが神味い	合物成分	(政士部)	(養養部)		(計算)		, sedd			
	まい酸田分	(重重額)		[15.40 M]							
	(集重節)										
F1	QA; (1074)	S-0E (371)	(910)	PEG; (750)	1.36	1	INS-Na	<i>L</i> -(0)	6-(4)	1.577	実施例1
		(25+1/%)		[30mt%]			(200)	100	0.5		
F2	QA; (1074)	S-0E (371)	(016) :90	PEG; (750)	1.36	1	INS-Na	01-(0)	(4)-10	1.577	实施例2
		(251,1%)		[30mtK]			(500)	200	0.5		
F3	QA; (1074)	S-0E (371)	(016) (90)	PEQ; (750)	1.36	_	INS-Na	(3)-13	(4)-12	1.577	%開級3
		(25 1 JK)		[30mtK]			(200)	500	1.0		
F 4	DA; (1074)	S-0E (371)	08; (910)	PEQ; (750)	1.36		INS-Na	(3)-12	(4) -20	1. 577	実施例4
		(25-10%)		[30wt%]			(200)	1000	2.0		
F 5	QA; (1074)	S-0E (371)	(016)	PEG; (750)	. 36	,	INS-Na	(3) -14	(4) -25	1.577	聚糖倒5
		(25EL%)		[30wt%]			(200)	2000	6.0		
F 6	QA: (1074)	S-0E (371)	(810)	PEG; (750)	1. 36		INS-Na	(3)-15	(4) -33	1. 677	服福金6
		(25ED%)		{30mt%}			(200)	200	7.5		
F7	QA; (1074)	S-0E (371)	C6; (910)	PEG; (750)	1.36	1	INS-Na	Ŧ	(4) -36	1.577	实施例7
		(25EJ/S)		(30mt%)			(200)		2.0		
F 8	QA; (1074)	S-QE (371)	C6; (910)	PEG; (750)	. 88	•	INS-Ka	4	(4)	1.577	奥插倒8
		(25£#%)		[30mt%]			(200)		2.0		

[0171]

יאג פאו	65				T	T		-		66	Г. <u>-</u> ¬
() () () () () () () () () ()		類		比較例1	比较例2	比較別3	比較例 4	実施例 10) (別) (別)	北較別5
予備混合物の国所率		1.577		1.577	1. 577	1. 577	1. 577	1. 577		1. 576	1. 576
(0)71/-4性3'引 I-76253 種類.	(8)に関した************************************	(3)	2.0	(4) - 9 0. 01	(4) -9 0.01	(4) - 9 0. 01	杪	(4)-9 0.5		(4)-14 1.0	(4)-14 0.01
(E) Xr. 0917' 亜 燐酸化合物 種類	(B)+(C)+(D)+((E) に関して	3		191. (7.1.71.1.1) \$1	重编融197±16 200	(3) -15	4	(3) -7		(3) -10 500	(3)-10
(0) (4)性學面活性剂:程類, 性剂:程類, (重量的)		NS-Na		INS-Na (500)		INS-Na (600)	INS-Na (600)	INS-Na (500)	•	INS-Na (504)	INS-Na (504)
	超合される 2 つのま リエー・トレストト (重量部)			. 1		•	1	1			
-	建元裕度	88		1.36	1.38	1.36	1.38	1.36	1.42	1.41	1.41
	(84) \$ 93.44以 科广成分 (宣量期)	(RES)	[30mt%]	PEQ; (750) [30mt%]	PEG; (750) (30#t%)	PEO; (750) (30mt%)	PEG; (750) [30#t%]	PEG; (750) {30mt%}	PEG; (768) 30mt%	PEG; (763) [30#t%]	PEG; (763) 30mt%
(B) \$" !! I - テ L I ス テ L	(B3) が リコーみ 成分 (重量者)	C6: (910)		C6; (910)	(8; (910)	C8; (910)	C6; (910)	C6; (910)	cs (637) + c2 (409)	C6 (584) + C2 (375)	C6 (584) + C2 (375)
8)	(82) X342階級 基を2有する化 合物成分	(事業期) 3-05 (371)	(25tBK)	S-0E (371) (25EM)	S-0E (371) (25EAK)	S-9E (371) (25E&X)	S-0E (371) (25E#%)	S-0E(371) (25E#%)	S-1Å; (213) (14EB%)	S-1A; (326) (25 1 #%)	S-1A; (326) (25 t BX)
	(BI) XA42酸 高を持たな い芳蓉抜い	ギン酸成分 (養養的) (A: (1074)		QA; (1074)	QA; (1074)	QA; (1074)	QA; (1074)	QA; (1074)	QA; (1288)	BA; (1188)	BA; (1188)
中 衛 東 中		6		F10	F11	F12	F13	F14	F15	F18	F17

[0172]

【表3】

(B) 幸・リエーテルエステル (C) (オン性男国			(6)(#2)	(6) 47.7 (2) (47.7 (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4)	(c) (t7)	(C) (£7/	(c) (お7性界間語 性前: 種類、	(E) Xt' 0917' 亞 燒酸化含物	9!x191 6.\$\$14-/12(0)	予備 な合物 で の 国所 車	以内外部 全人内数	
_							(重量的)	祖教	種類,		寒	
8	(81) 3342職	(82) スルネン酸塩	4-4,4 (68)	(B4) # 97HV/4	强元粘度	混合される2つ)+(0)+(0)+(8))	2つ脳1(4)			67
糊	基を挿たな	基を1有する化	政分	秒, 成分		04 (1-7)13th	•	りに関して	N TE			
<u> </u>	い労者はかり	台物成分	(舞曲部)	(養養養)		(康重都)		806				
*	水/衛成分	(金属)		(##X)								
	(衛皇前)											
8	QA(1288)	S-14 (426)	(1189)	ŧ	0.85	250	INS-NA(120)	(3)-15	(d) - 24	1. 573	東施包	
ð	QA (902)	ı	C6 (854)	PEG(1075)	1. 38	340		300	1.5		12	
3	OA(1288)	S-1A (426)	(8 (1189)		0.85	. 250	INS-NA(120)	(3)-15	(d) -24	1. 573	比較例-	
2	QA (902)	•	C6 (854)	PEG (1075)	1.38	340		300	0.01		9	
\$	QA(1288)	S-1A; (213)	C8 (637) +	PE0; (768)	1.38		INS-HA (85)	サ焼砂トリフェン	(4) -33	1. 575	服筋室	
_		(1411)(C2 (40 9)	(30mt)(300	1.0		5	
3	QA(1288)	S-1A; (213)	08 (637) +	PEG; (768)	1. 38	•	INS-NA (85)	亜燐酸トリフェンル	4	1. 575	比較例-	
_		(14ELX)	C2 (409)	{30mt%}				300			7	
<u>\$</u>	QA(1302)	S-{A(48.8)	C8 (584) +	PEG (692)	1.55		INS-Na (462)	伞	(4) -34	1. 581	服務室	
		(3£1/4)	C2 (375)	(30#t%)					1.0		4	
\$	QA (1302)	S-1A (48.8)	C8 (584) +	PEG (692)	1. 55		INS-Na (462)	か	か	1. 581	比较效8	
_		(3£ 1%)	C2 (375)	(30mt)()								
≊	TA (989)	S-1A (266)	(22) 90	PEG (1062)	1.23		DBS-Na (451)	(3)-12	(4) -37	1. 527	比較倒9	
_		(185,0%)		(30wt)()	-			200	1.0			6
ِ ح	TA (989)	S-1A (286)	CS (B77)	PE0(1062)	1.23		DBS-Na (461)	(3)-13	(4)61	1. 527	比較宽	8
		(18 = 1/%)		(30mt%)				200	1.0		0	

[0173]

※表中の略号

QA2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル

BA4, 4-ジフェニルジカルボン酸ジメチル

TAテレフタル酸ジメチル

S-QE4ナトリウムスルホー2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル

S-IA5~ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル

C 6 1,6-ヘキサメチレングリコール

エチレングリコール

PEG ポリ (エチレンオキシド) グリコール (数平均分子量2000

)

C 2

INS-Na イソプロビルナフタレンスルホン酸ナトリウム

DBS-Na ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0174】[実施例1~14、比較例1~10]ピスフ ェノールAを主たる芳香族ジオール成分とするポリカー ボネート樹脂; {(帝人化成(株)製パンライトL12 50 屈折率1.59) } に予備混合物の製造1~5で 26)の下記表4,5に記載量を30mmφ同方向回転 2軸エクストルーダー (池貝鉄工 (株) 製; PCM3 0)を用いて、ポリマー温度280℃、平均滯留時間5 分の条件下で溶融混練しこれをペレット化した。

【0175】次いでとれを射出成形機(名機制作所

(株)M-50B)を用いてシリンダー温度270℃、 金型温度50℃にて射出成形を行った。一日に、2mm 厚さの成形品100枚ずつを、計10日に渡り成形し た。得られた成形品100枚ごとの表面固有抵抗率 製造した各ポリエーテルポリエステル混合物 (Fl~F 10 (R)の測定結果の平均値、そのバラツキ、最高値と最 低値、得られた成形品の目視表面形状、全光線透過率 (%) 衝撃強度および熱変形温度を結果の表4,5中に 示す。

70

[0176]

【表4】

71

	実施例	米話倒	安施例	実施例	実施例	米福金	実施例	東施例	聚糖倒	比較例	比較例	比較例	比較包
	1	2	3	4	9	9	7	8	6	1	2	3	4
ホーリカーホ・ネート 樹脂	100	100	1 0 0	100	100	100	100	100	100	1 0 0	100	100	100
(報)													
F混合物 (13.7部)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
表面固有抵抗值(ペス	13.1	13.0	12.8	12.8	12.8	12.7	12.9	12.9	12.9	13.0	13.0	13.0	13.0
F) Logh													
表面固有抵抗值(9-3	13.5	13.5	12.9	12.9	12.9	12.8	13.2	13.3	13.4	14.6	14.3	14. 5	15. 1
F) LogR													
不良外観成形品の数	0	0	0	0	٥	0	-	2	-	22	15	25	8
全光線透過率(%)	87	88	88	87	88	87	83.	श्र	\$	79	78		
۷-۲. (%)	7	7	8	7	æ	7	8	7	80	12	15	78	7.9
衝擊強度 (Kg, cm/cn)	54	55	22	53	55	52	64	8	49	45	4	13	4
(7イソ゚ット、ノサチ付き)													
繁权 影 (°C)	123	123	123	123	123	123	123	123	123	119	118	44	43

[0177]

【表5】

	実施例10	実施例10 実施例11 比較例5		実施例12 比較例6	[実爐例13 比較例7	比較例7	実施例14 比較例8	8個雞和	比較例9	比較例10
まがず-4-4樹脂 (部)	001	100	100	100	100	. 001	9	100	901	100	100
F 混合物 (30.2 部)	F1	F18	F17	F18	F19	F20	F21	F22	F23	F24	F25
表面固有抵抗値(ペスト) 11.8	11.8	11.7	13.7	11.8	13.1	12.5	13.5	12.0	14.1	12.0	1.9
Logh											
表面固有抵抗值(9-34)[11.9	11.9	11.9	15.1	11.9	15.5	12.8	15.4	12. 1	15.5	12.1	11.9
LogR											
不良外觀或形晶の數	2	4	23	3	26	82	41	5	45	3	2
全光線透過率(%)	84	83	72	83	68	83	69	69	65	45	45
(¥) . Y.~v	6	8	15	ō	18 ·	6	20	7	21	28	81
衝擊強度(Kg. cn/cm)	52	52	#	SS.	₽	24	<u> </u>	83	42	55	83
(74)",外、195付查)											
熱変形温度	115	114	108	115	109	115	106	115	107	116	115